Über das Verhalten von Seide gegen Siliciumchlorid und Titanchlorid und die damit zusammenhängenden theoretischen Fragen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Fritz Reichart

aus Zürich

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1924.

Über das Verhalten von Seide gegen Siliciumchlorid und Titanchlorid und die damit zusammenhängenden theoretischen Fragen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Fritz Reichart

aus Zürich

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1924.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *Fr. Fichter* und Dr. *H. Rupe*.

Basel, den 3. Juni 1924.

Prof. Dr. *F. Zschokke*.
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT
GEWIDMET

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548816_0077

Über das Verhalten von Seide gegen Siliciumchlorid und Titanchlorid und die damit zusammenhängenden theoretischen Fragen.

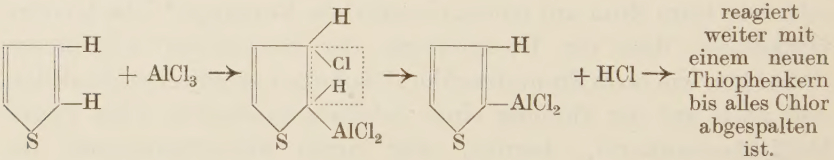
Anschliessend an die Abhandlung von *Fr. Fichter* und *Emil Müller*[1]) „Beitrag zur Kenntnis der Seidenbeschwerung", haben wir uns zur Aufgabe gestellt, das Verhalten der Seidenfaser gegen die Chloride von Silicium und Titan zu untersuchen. Um auf dieses Problem näher eintreten zu können, musste zuerst geprüft werden, ob überhaupt die Seidenfaser diese Metallsalze aufnehmen und sich damit in unauswaschbarer Weise beschweren kann. Im bejahenden Falle handelte es sich dann um die beiden Fragen: Beruht die Gewichtszunahme auf einer mechanischen Einlagerung? oder wie beim Zinn auf einem chemischen Vorgange? Die letztere Hypothese, dass die Beschwerung der Seidenfaser mit diesen Chloriden, wie beim Zinntetrachlorid, auf einer chemischen Reaktion und zwar auf der Bildung eines Additionsproduktes, vom Typus $MeCl_4(Aminosäure)_4$, beruhe, war umso wahrscheinlicher, als analoge Verbindungen dieser und der verwandten Chloride mit Wasser und Ammoniak bekannt sind. Die für unsere Voraussetzung in Betracht fallenden Additionsprodukte waren folgende:

Tabelle 1.

Silicium	Titan	Zirkon	Thorium
—	$TiCl_4 \cdot 2H_2O$	—	$ThCl_4 \cdot 8H_2O$
—	$TiCl_4 \cdot 5H_2O$	—	$ThCl_4 \cdot 9H_2O$
—	—	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	$Th(OH)_2Cl_2 \cdot 5H_2O$
—	—	—	$Th(OH)Cl_3 \cdot 7H_2O$
—	$TiCl_4 \cdot 4NH_3$	$ZrCl_4 \cdot NH_3$	$ThCl_4 \cdot 6NH_3$
$SiCl_4 \cdot 6NH_3$	$TiCl_4 \cdot 6NH_3$	$ZrCl_4 \cdot 4NH_3$	—
—	$TiCl_4 \cdot 8NH_3$	$ZrCl_4 \cdot 8NH_3$	$ThCl_4 \cdot 8NH_3$

[1]) Deutsche Färberzeitung, Jahrg. **26**, H. 19—21, 253, 274, 289 (1915).

Wie wir später sehen werden, lässt sich die Seidenfaser tatsächlich mit Titantetrachlorid beschweren, während der Versuch mit Siliciumchlorid, wie es nach Tabelle 1 vorauszusetzen war, schlecht oder nicht geht. Um nun einwandfrei zu untersuchen, welcher Art die Beschwerung sei, musste jegliche Hydrolyse ausgeschaltet werden. Wir arbeiteten deshalb mit absolut benzolischen Lösungen, in Erlenmeyerkolben von ca. 200 cm^3 Inhalt, mit eingeschliffenen Chlorcalciumröhren. Das Benzol wurde zuerst durch Ausschütteln mit konz. Schwefelsäure vom Thiophen befreit und dann zweimal über Natrium destilliert. Das Benzol muss thiophenfrei sein, ansonst diese Chloride mit dem Thiophen reagieren und dunkle Lösungen entstehen, die auch die Seide dunkel färben und stark angreifen. Seidensträngchen aus solchen Lösungen waren stark brüchig und von der alten Struktur war nichts mehr zu erkennen. Diese Beobachtung lässt sich vielleicht dadurch erklären, dass Thiophen und das betreffende Chlorid, unter Abspaltung von Salzsäure, ein Kondensationsprodukt, analog dem mit Aluminiumchlorid erhaltenen, von folgendem Typus bilden:



und dass durch die so frei werdende Salzsäure die Seidenfaser angegriffen wird. Die Dunkelfärbung der Lösungen ist darauf zurückzuführen, dass alle Thiophenverbindungen gefärbt sind.

---

1. Beschwerung mit $SnCl_4$.

Bevor wir auf unsere eigentliche Aufgabe eintraten, haben wir die Versuche von *Fr. Fichter* und *E. Müller* nochmals wiederholt. Bei der ersten Versuchsreihe arbeiteten wir mit Seidensträngchen von ca. 1 gr Gewicht, die bei 120—130° zur Gewichtskonstanz getrocknet worden waren, und die in Lösungen von verschiedenen Konzentrationen, bei der Temperatur von 15°, 2 Stunden, unter

zeitweiligem, kräftigen Schütteln, gebadet wurden. Nach Ablauf der Versuchsdauer wurden die Seidensträngchen dreimal mit absolutem Benzol gewaschen, im Erlenmeyer gut abgepresst und endlich gut ausgerungen. Darauf bei 120° getrocknet, nach erhaltener Gewichtskonstanz gewogen, und schliesslich verascht. Zur Veraschung der chargierten Seidensträngchen müssen dieselben mit rauchender Salpetersäure, spez. Gewicht 1,52, betupft werden, um Verflüchtigung der Chloride zu vermeiden. Doch ist darauf zu achten, dass nicht zuviel Salpetersäure angewandt wird, ansonst unter Feuererscheinung heftiges Verpuffen eintritt. Lässt man die mit Salpetersäure betupften Strängchen kurze Zeit in bedeckten Tiegeln stehen, so entstehen braune Lösungen, die sorgfältig eingedampft, verkohlt und endlich bis zum Weisswerden der Asche geglüht werden können. Um die Menge des aus dem Zinntetrachlorid entstandenen Zinndioxyds zu ermitteln, muss die Seidenasche von den gefundenen Aschengewichten abgezogen werden. Aschenbestimmungen der von uns anfänglich angewandten Seide, die uns gütigst von Herrn Dr. *René Clavel* in Basel zur Verfügung gestellt wurde, ergaben folgende Resultate:

Tabelle 2.

	I.	II.	III.	IV.
Seide	1,0393	0,7990	0,8866	0,9812
Asche	0,0108	0,0083	0,0091	0,0099
%	1,03	1,03	1,02	1,009

Für die nun folgenden Versuche haben wir einen Durchschnittswert der Asche von 1,022% angenommen. Die ersten Versuche selbst zeigten folgende Resultate:

Tabelle 3.

Konzentration	10 cm³ $SnCl_4$ 40 cm³ C_6H_6	20 cm³ $SnCl_4$ 30 cm³ C_6H_6	30 cm³ $SnCl_4$ 20 cm³ C_6H_6	40 cm³ $SnCl_4$ 10 cm³ C_6H_6	45 cm³ $SnCl_4$ 5 cm³ C_6H_6
Seide	0,5122	0,4189	0,4169	0,4146	0,6095
$SnCl_4$	0,0147	0,0073	0,0143	0,0167	0,0177
%.	2,82	1,81	3,45	4,02	2,92
Asche + SnO_2 . .	0,0127	0,0098	0,0119	0,0109	0,0144
Asche	0,0052	0,0042	0,0042	0,0042	0,0062
SnO_2	0,0075	0,0056	0,0068	0,0067	0,0082
%.	1,46	1,34	1,63	1,61	1,35

Eine andere Versuchsreihe unter denselben Bedingungen, bei einer Temperatur von 15° und der Versuchsdauer von 14 Stunden, lieferte nachstehende Ergebnisse:

Tabelle 4.

Konzentration	10 cm³ $SnCl_4$ 40 cm³ C_6H_6	20 cm³ $SnCl_4$ 30 cm³ C_6H_6	30 cm³ $SnCl_4$ 20 cm³ C_6H_6	40 cm³ $SnCl_4$ 10 cm³ C_6H_6	45 cm³ $SnCl_4$ 5 cm³ C_6H_6
Seide	0,8721	0,9620	0,7668	0,7793	1,0350
$SnCl_4$	0,0155	0,0159	0,0096	0,0106	0,0164
%	1,77	1,72	1,25	1,32	1,59
Asche + SnO_2 . .	0,0178	0,0176	0,0147	0,0158	0,0199
Asche	0,0089	0,0098	0,0078	0,0081	0,0105
SnO_2	0,0089	0,0078	0,0069	0,0077	0,0099
%	0,89	0,92	0,84	0,95	0,95

Eine dritte Versuchsreihe mit der Konzentration 10 cm³ $SnCl_4$+40 cm³ C_6H_6, bei der Temperatur von 25°, ergab bei verschiedenen Versuchszeiten folgende Werte:

Tabelle 5.

Dauer	24h	12h	6h	3h	2h
Seide	0,9526	0,9333	0,8931	0,7895	0,8476
$SnCl_4$	0,0437	0,0268	0,0295	0,0467	0,0264
%	4,57	2,84	3,30	5,90	3,11
Asche + SnO_2 . .	0,0330	0,0243	0,0234	0,0353	0,0227
Asche	0,0096	0,0095	0,0091	0,0080	0,0086
SnO_2	0,0234	0,0148	0,0143	0,0273	0,0141
%	2,45	1,58	1,60	3,45	1,66

Berechnet man in Tabelle 5 die Werte von Zinndioxyd aus der direkten Gewichtszunahme an Zinntetrachlorid, so erhalten wir nachstehende Resultate:

Tabelle 6.

$SnCl_4$	SnO_2 berechnet	SnO_2 gefunden
0,0437	0,0234	0,0252
0,0268	0,0148	0,0155
0,0295	0,0143	0,0170 (×)
0,0467	0,0273	0,0270
0,0264	0,0141	0,0153

Es zeigt sich also, dass in einem Falle (×) wahrscheinlich Hydrolyse eingetreten ist, dass aber in den übrigen die Berechnung mit dem Befund genügend übereinstimmt.

Um zu untersuchen, ob erhöhte Temperatur auf die Beschwerung in Benzol begünstigend wirke, arbeiteten wir im nächsten Versuche in einer Bombenröhre bei einer Temperatur von 90° und einer Dauer von 2 Stunden. Das Resultat, das wir erhielten, war folgendes:

Tabelle 7.

Seide	0,8981
$SnCl_4$	0,0125
%	1,10
Asche + SnO_2 . .	0,0135
Asche	0,0091
SnO_2	0,0044
%	0,49

Um die Temperatur noch mehr zu erhöhen, ohne mit dem Verluste der Röhre rechnen zu müssen, arbeiteten wir nun im nächsten Versuche mit Toluol, das einen höheren Siedepunkt aufweist als Benzol, wodurch eine allzu hohe Drucksteigerung vermieden wird. Arbeiteten wir in toluolischer Zinntetrachloridlösung in Bombenröhren, bei einer Temperatur von 100°, so erhielten wir folgende Resultate:

Tabelle 8.

Dauer	2^h	6^h	24^h
Seide	0,8369	0,8231	0,9142
$SnCl_4$	0,0579	0,0544	0,0626
%	6,91	6,61	6,69
Asche + SnO_2 . .	0,0354	0,0328	0,0411
Asche	0,0085	0,0083	0,0093
SnO_2	0,0269	0,0245	0,0318
%	3,22	2,97	3,96

Es werden also in solchen Lösungen tatsächlich höhere Beschwerungen erzielt, d. h. durch Erhöhung der Temperatur sind bessere Resultate möglich.

In einer Abhandlung „Beiträge zur Kenntnis der Seidenbeschwerung" von *E. Elöd*[1]), wendet sich der Autor gegen unsere Arbeitsmethode, indem er behauptet, dass die von uns erzielten Gewichtszunahmen auf einem prinzipiellen Fehler beruhten. Alle unsere Gewichtszunahmen kommen nach *Elöd* daher, dass sich während des Arbeitens Stannichlorid-Pentahydrat gebildet hat, das sich mechanisch in die Seidenfaser einlagert. Um die Bildung des Hydrates zu vermeiden, arbeitet nun *Elöd* in einem Scheidetrichter, in den durch einen Tropftrichter, der durch ein Chlorcalciumrohr abgeschlossen ist, das Waschbenzol eingeführt werden kann, sodass während der ganzen Versuchsdauer die Luftfeuchtigkeit total ausgeschaltet ist. Bei dieser Arbeitsweise erzielte der Autor gar keine Gewichtszunahme. Auch wir haben unsere Zimmertemperatur-Versuche nochmals nach dieser Methode durchgeführt. Die folgende Tabelle enthält Versuche, die bei einer Dauer von 2 Stunden und einer Konzentration von 10 cm^3 $SnCl_4$ + 40 cm^3 C_6H_6 und einer Temperatur von 15°, zu folgenden Ergebnissen führten:

Tabelle 9.

Seide	0,8811	0,8611	0,9176
$SnCl_4$	0,0022	0,0093	0,0078
%	0,22	1,08	0,85
Asche + SnO_2 . .	0,0089	0,0121	0,0099
Asche	0,0089	0,0087	0,0092
SnO_2	0,0000	0,0034	0,0007
%	0,00	0,39	0,007

Parallelversuche, die, der eine nach *Elöd*, und der andere nach *Fichter* und *Müller* durchgeführt wurden, zeigten, dass der Benzolverbrauch nach *Elöd* bedeutend grösser ist, als nach *Fichter* und *Müller*. Beim Versuch Tabelle 10 wurde so lange ausgewaschen, bis die Waschflüssigkeit nicht mehr rauchte, beim Versuch Tabelle 11 solange, bis kein Zinn- und Chlornachweis im Waschbenzol mehr möglich war. Die Resultate, die wir erhielten, waren folgende:

[1]) Ch. Ztg. **46**, 597 (1922).

Tabelle 10.

	Elöd	*Fichter* und *Müller*
Seide	0,9056	0,9486
$SnCl_4$	0,0121	0,0075
%	1,33	0,79
Asche + SnO_2 . .	0,0150	0,0125
Asche	0,0092	0,0096
SnO_2	0,0058	0,0029
%	0,58	0,30
Benzolverbrauch .	120 cm^3	60 cm^3

Tabelle 11.

Seide	0,8940	0,9117
$SnCl_4$	0,0026	0,0066
%	0,29	0,72
Asche + SnO_2 . .	0,0094	0,0129
Asche	0,0090	0,0092
SnO_2	0,0004	0,0037
%	0,04	0,40
Benzolverbrauch .	200 cm^3	100 cm^3

Es ist also anzunehmen, dass durch das lange Auswaschen die ganze nur oberflächlich haftende Charge weggewaschen wird. Im übrigen widerspricht dem Einwand von *Elöd* die von uns immer wieder gemachte Beobachtung, dass das erhaltene Siliciumdioxyd resp. Zinndioxyd resp. Titandioxyd schwerer ist, als aus der direkten Aufnahme von Siliciumtetrachlorid resp. Zinntetrachlorid oder Titantetrachlorid berechnet wird. Wenn nur Hydrate wie $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ sich auf der Faser fixieren, und als direkte Gewichtszunahme mit der Formel $SnCl_4$ in die Rechnung eingesetzt werden, so ergäbe sich nachher das Zinndioxyd-Gewicht niedriger, als das berechnete.

2. Beschwerung mit $SiCl_4$.

In ganz analoger Weise wurden nun die Versuche mit Siliciumtetrachlorid durchgeführt. Die erste Versuchsreihe, unter Variierung der Konzentration und bei einer Versuchsdauer von 2 Stunden, zeigte folgende Resultate:

Tabelle 12

Konzentration	10 cm³ $SiCl_4$ 40 cm³ C_6H_6	20 cm³ $SiCl_4$ 30 cm³ C_6H_6	30 cm³ $SiCl_4$ 20 cm³ C_6H_6	40 cm³ $SiCl_4$ 10 cm³ C_6H_6
Seide	0,8436	0,8202	0,7879	0,9432
$SiCl_4$	0,0223	0,0229	0,0182	0,0266
%	2,64	2,79	2,30	2,82
Asche + SiO_2 . .	0,0199	0,0197	0,0179	0,0250
Asche	0,0086	0,0083	0,0080	0,0096
SiO_2	0,0113	0,0114	0,0099	0,0154
%	1,34	1,38	1,25	1,63

Sämtliche Lösungen, mit Ausnahme der am stärksten konzentrierten, die durch Hydrolyse schwach getrübt wurde, waren klar. Die Seidensträngchen waren schön weiss, nur das aus der konzentriertesten Lösung etwas gelblich, woraus zu schliessen ist, dass diese Konzentration zu gross war und die Seidenfaser angriff. Berechnet man das Siliciumdioxyd aus der direkten Gewichtszunahme an Siliciumtetrachlorid, so zeigt sich, dass stets zu viel Siliciumdioxyd gefunden wurde, wie aus folgenden Tabellen ersichtlich ist. Die gefundenen Werte sind aus Tabelle 12 entnommen:

Tabelle 13.

$SiCl_4$	SiO_2 berechnet	Differenz	SiO_2 gefunden
0,0223	0,0079	0,0034	0,0113
0,0229	0,0082	0,0034	0,0114
0,0182	0,0065	0,0034	0,0099
0,0266	0,0094	0,0060	0,0154

Für diese auffallende Erscheinung sind zwei Erklärungen möglich. Man könnte annehmen, dass Seide in Lösung geht, oder aber, was viel wahrscheinlicher ist, dass während des Arbeitens, namentlich während des Auswaschens und Trocknens, partielle Hydrolyse des so empfindlichen Siliciumtetrachlorids eingetreten ist. Um uns für eine der beiden Annahmen zu entscheiden, führten wir später quantitative Bestimmungen, sowohl von SiO_2 resp. TiO_2 und Cl, als auch von Stickstoff, mit der Seidenfaser aus.

Eine andere Versuchsreihe wurde unter Variierung der Zeit, bei der Temperatur von 15° und der Konzentration 15 cm³ $SiCl_4$ + 35 cm³ C_6H_6, durchgeführt und lieferte folgende Resultate:

Tabelle 14.

Dauer	2h	3h	6h	12h	24h
Seide	0,8081	0,9083	0,9319	1,0017	0,8123
$SiCl_4$	0,0217	0,0159	0,0174	0,0199	0,0186
%	2,68	1,75	1,86	1,98	2,28
Asche + SiO_2 . .	0,0159	0,0158	0,0180	0,0197	0,0165
Asche	0,0082	0,0092	0,0094	0,0102	0,0083
SiO_2	0,0077	0,0066	0,0086	0,0095	0,0082
%	0,95	0,73	0,93	0,95	1,01

Auch hier sind die berechneten Werte von Siliciumdioxyd gegenüber den gefundenen stets kleiner, und die Differenzen wachsen mit der Zeitdauer d. h. mit zunehmender Möglichkeit der Auflösung der Seide oder des Eindringens der Feuchtigkeit, wie aus Tabelle 15 ersichtlich:

Tabelle 15.

$SiCl_4$	SiO_2 berechnet	Differenz	SiO_2 gefunden
0,0217	0,0077	0,0000	0,0077
0,0159	0,0057	0,0009	0,0066
0,0174	0,0062	0,0024	0,0086
0,0199	0,0070	0,0025	0,0095
0,0186	0,0066	0,0027	0,0093

Nachdem diese beiden Versuchsreihen gezeigt haben, dass trotz verschiedener Konzentrationen und verschiedener Versuchsdauern die Gewichtszunahmen zwar klein, aber doch mehr oder weniger konstant sind, handelte es sich um die Frage, ob die Siliciumtetrachloridcharge auf der Seidenfaser festhalte. Um dies zu untersuchen, wurden im folgenden Versuche die Seidensträngchen vor der Veraschung mit Wasser gewaschen und sowohl mit der angewandten Seide, als auch mit dem Waschwasser Siliciumdioxyd-Bestimmungen vorgenommen, und folgende Resultate erzielt:

Tabelle 16.

Seide	0,9549	0,8147
$SiCl_4$	0,0170	0,0152
%	1,78	1,86

Diese chargierten Seidensträngchen wurden nun zuerst gewaschen, wurden dadurch schön weiss, aber stark zerfressen, dann wurden sie getrocknet und verascht. Die erhaltenen Werte waren folgende:

Asche + (SiO_2)	0,0070	0,0058
Asche	0,0097	0,0083
Fehlen beim Aschengewicht. . .	0,0027	0,0025

Die hier fehlende Seidenasche muss sich beim Siliciumdioxydgehalt des Waschwassers, das sehr stark sauer reagierte, finden. Der letztere ergab nachstehende Ergebnisse:

0,0088 | 0,0089

Ziehen wir von diesen Werten die Fehlbeträge der Seidenasche ab, so erhalten wir den richtigen SiO_2-gehalt des Waschwassers, von folgenden Werten:

0,0088	0,0089
− 0,0027	− 0,0026
0,0061	0,0063

und diese stimmen mit denen aus der direkten Gewichtszunahme an Siliciumtetrachlorid berechneten überein. Die letzteren sind folgende:

0,0060 | 0,0054

Daraus ersehen wir, dass sämtliches Siliciumtetrachlorid von der Seidenfaser abgewaschen wird und sich auf der Faser nicht hält. Wohl wird sich bei der Hydrolyse Kieselsäure gebildet haben, sie kann sich aber nicht in die Faser einlagern, da sie sich zu leicht in Wasser löst.

Um den Einfluss von erhöhter Temperatur auf die Beschwerung zu untersuchen, arbeiteten wir in den folgenden Versuchen in Bombenröhren. Der erste dieser Art dauerte 2 Stunden, bei einer Temperatur von 100° und lieferte folgende Resultate:

Tabelle 17.

Seide	0,8045
$SiCl_4$	0,0281
%	3,14
Asche + SiO_2 . . .	0,0168
Asche	0,0082
SiO_2	0,0086
%	1,08

Die Seide war nach dem Versuch stark braun und brüchig, doch ist eine bedeutende Gewichtszunahme ersichtlich.

Derselbe Versuch mit 24-stündiger Dauer ergab nachstehende Resultate:

Tabelle 18.

Seide	0,7925
$SiCl_4$	0,0282
%	3,56
Asche + SiO_2 . . .	0,0122
Asche	0,0080
SiO_2	0,0042
%	0,53

Beim letzten Versuch dieser Art wurde die Seide vor dem Veraschen mit Wasser gewaschen und folgendes Ergebnis erzielt:

Tabelle 19.

Seide	0,7976
$SiCl_4$	0,0380
%	4,76
Asche + SiO_2 . . .	0,0081
Asche	0,0081
SiO_2	0,0000
%	0,00

Auch hier zeigt es sich also, dass die Siliciumtetrachloridcharge nicht auf der Seidenfaser hält.

3. Beschwerung mit $TiCl_4$.

In ähnlicher Weise wie bei den vorhergehenden Versuchen mit Zinn- und Siliciumtetrachlorid wurden auch die Versuche mit Titantetrachlorid in Benzollösung durchgeführt. Ein kleiner Unterschied wurde insofern gemacht, als wir mit Lösungen von bestimmter Normalität arbeiteten. Die Grundlage der Berechnung zur Herstellung dieser Lösungen war folgende:

$(\text{Aminosäure})_4$ entsprechend $(4 \times 14\,\text{gr N})$ brauchen 1 $TiCl_4$
56 gr N brauchen 189,94 gr $TiCl_4$
Seide enthält 18,3% N
1 gr Seide 0,183 gr N
0,183 gr N brauchen also $\frac{189{,}94}{560} \times 0{,}183$ gr $TiCl_4$

und, damit ein Überschuss vorhanden ist, nimmt man die doppelte Menge:

1 gr Seide = 0,183 gr N brauchen 0,1246 gr $TiCl_4$
(d von $TiCl_4 = 1{,}744$) = 0,0712 cm^3

Die erste Versuchsreihe unter Variierung der Konzentration durch Änderung der Benzolmenge bei der gleichen Menge $TiCl_4$, je 0,1246 gr, und 2 Stunden Dauer, ergab folgende Resultate:

Tabelle 20.

Konzentration	0,1-n	0,5-n	1-n	5-n	10-n
Seide	0,8459	0,8499	0,9264	0,7800	0,7924
$TiCl_4$	0,0264	0,0299	0,0355	0,0268	0,0262
% direkter Gewichts-zunahme	3,12	2,69	3,83	3,43	3,30
Asche + TiO_2	0,0259	0,0201	0,0299	0,0260	0,0181
Asche	0,0086	0,0087	0,0094	0,0080	0,0082
TiO_2	0,0173	0,0114	0,0205	0,0180	0,0181
%	2,04	1,34	2,21	2,30	2,29
berechnet	0,0111	0,0097	0,0149	0,0113	0,0110

Auch hier zeigt es sich, dass die theoretischen Werte von Titandioxyd stets kleiner sind, als die gefundenen, und die Frage, ob die Differenz durch Auflösen von Seide oder durch partielle Hydrolyse der Chloride entsteht, muss auch hier durch quantitative Bestimmungen von TiO_2 und Chlor entschieden werden.

Bei einer Konzentration von 1-n und verschiedenen Zeiten, erhielten wir folgende Resultate:

Tabelle 21.

Zeit	2^h	3^h	6^h	12^h	24^h
Seide	0,9264	0,9472	0,9116	0,7976	0,8156
$TiCl_4$	0,0355	0,0323	0,0306	0,0282	0,0271
%	3,83	3,41	3,35	3,53	3,32
Asche + TiO_2 . .	0,0299	0,0270	0,0373	0,0242	0,0288
Asche	0,0094	0,0097	0,0094	0,0082	0,0084
TiO_2	0,0205	0,0173	0,0279	0,0160	0,0144
%	2,21	1,95	3,06	2,00	1,76

Auch hier handelte es sich wiederum um die Frage, ob die $TiCl_4$-Charge auf der Seidenfaser festhalte, und deshalb wurden in den folgenden Versuchen die Seidensträngchen vor der Veraschung mit Wasser gewaschen. Darauf wurden sowohl mit dem Waschwasser als auch mit der gewaschenen Seide Titandioxydbestimmungen durchgeführt. Die Resultate, die wir erzielten, waren folgende:

Tabelle 22.

Seide	0,8881	0,7683
$TiCl_4$	0,0206	0,0216
%	2,32	2,81

Die Lösungen färbten sich gelblich (Verunreinigung mit Vanadin) und wurden mit der Zeit schwach hydrolysiert. Nach dem Waschen ergaben sich noch folgende Gewichtszunahmen:

$TiO_2 + xH_2O$ . . .	0,0094	0,0066
%	1,05	0,84

und daraus folgende TiO_2-Bestimmungen:

TiO_2 + Asche . . .	0,0134	0,0114
Asche	0,0094	0,0078
TiO_2	0,0040	0,0036
%	0,45	0,46

Die TiO_2-Bestimmung im Waschwasser zeigte nachstehende Ergebnisse:

TiO_2	0,0068	0,0054

Vergleichen wir den berechneten Wert von TiO_2 aus der direkten Gewichtszunahme an Titantetrachlorid:

0,0087	0,0091

mit der Summe der TiO_2-Bestimmungen auf der Seide und im Waschwasser:

0,0108	0.0090

so zeigt es sich, dass diese Werte ziemlich übereinstimmen und dass es also möglich ist, TiO_2 auf der Faser festzuhalten, immerhin sehr wenig.

Um zu untersuchen, welchen Einfluss die Temperatur auf die Beschwerung ausübt, setzten wir die folgenden Versuche in Bombenröhren mit Benzol an, arbeiteten bei einer Temperatur von 120° und bei verschiedenen Zeiten und erhielten so folgende Resultate:

Tabelle 23.

Zeit	2h	4h	10 Tage	14 Tage
Seide	0,9168	0,9378	0,8527	0,8575
$TiCl_4$	0,0461	0,0761	0,1075	0,1281
%	5,11	8,11	12,61	14,94
TiO_2 + Asche . . .	0,0273	0,0394	0,0641	0,0774
Asche	0,0093	0,0094	0,0087	0,0087
TiO_2	0,0180	0,0300	0,0554	0,0687
%	1,96	3,19	6,49	8,01
berechnet	0,0197	0,0320	0,0453	0,0540

Es zeigt sich also, dass erhöhte Temperatur auf die Beschwerung einen günstigeren Einfluss hat und dass auch durch längere Versuchsdauern bessere Resultate erzielt werden. Die Tatsache, dass in den zwei letzten Versuchen die praktischen Werte an Titandioxyd gegenüber den theoretischen zu hoch sind, ist auf eine Unvollkommenheit in der Arbeitsweise zurückzuführen. Die Seide selbst wird bei dieser Versuchsanordnung stark braun und angegriffen. Auch die so erhaltene Charge wurde auf ihr Festhalten auf der Faser geprüft und zwar wiederum durch Waschen

des chargierten Seidensträngchens vor der Veraschung und darauffolgenden TiO_2-Bestimmungen, sowohl im Waschwasser, als auch mit der angewandten Seide. Die Resultate, die wir bei einer Chargierungsdauer von 6 Stunden erhielten, waren folgende:

Tabelle 24.

Seide . . .	0,8154
$TiCl_4$	0,0790 entsprechen 0,0331 TiO_2
%	9,68

nach dem Waschen:

$TiO_2 + xH_2O$ . .	0,0294
%	3,60

Daraus ergab sich folgende TiO_2-Bestimmung:

Asche + TiO_2 . . .	0,0356
Asche	0,0082
TiO_2	0,0273
%	3,34

Die TiO_2-Bestimmung im Waschwasser ergab:

TiO_2	0,0079

Auch hier zeigt es sich, dass sehr viel TiO_2 ins Waschwasser abgeht, was durch den allzu starken Angriff der Seide zu erklären ist.

Ein Versuch, in konz. Salzsäurelösung zu arbeiten, d. h. Seide in einer Lösung von $TiCl_4$ in konz. Salzsäure zu chargieren, scheiterte völlig, indem sich Seide in dieser Mischung unter Bildung einer roten Lösung auflöste.

Ebenso ging es mit einem Versuch in absolutem Alkohol, bei dem gar keine Gewichtszunahme eintrat und die Seide sehr stark angegriffen wurde. Der Ausfall dieses Versuches ist dadurch zu erklären, dass $TiCl_4$ mit dem Alkohol unter Bildung von $Ti(OC_2H_5)_4$ reagiert und die dabei freiwerdende Salzsäure die Seide angreift.

Die nun folgenden Bestimmungen von Stickstoff, Titan und Chlor dienen dazu, die immer noch offenstehende Frage über die Ursache der Differenzen zwischen den praktisch gefundenen Oxydbestimmungen und den aus den direkten Gewichtszunahmen

berechneten, endgültig zu entscheiden. Die Stickstoffbestimmungen, die nach *Kjehldahl* durchgeführt wurden, mussten die Frage entscheiden, ob sich Seide im Chargierungsmittel auflöse oder nicht. Die Resultate der von uns sowohl mit unchargierter, als auch mit in benzolischer Titantetrachloridlösung im Bombenrohr bei 100° chargierten Seide durchgeführten Bestimmungen waren folgende:

Tabelle 25.

Bei unchargierter Seide:

Seide	0,8242	0,9004	0,7914
1-n Säure	20,00 cm³	30,20 cm³	30,15 cm³
1-n Lauge	9,18 „	18,32 „	19,75 „
verbrauchte Säure .	10,82 cm³	11,88 cm³	10,40 cm³
Stickstoff	18,30 %	18,48 %	18,41 %

Bei chargierter Seide:

Seide	0,8500	0,8712	0,8462
1-n Säure	30,00 cm³	20.00 cm³	20,00 cm³
1-n Lauge	18,90 „	8,40 „	8,88 „
verbrauchte Säure .	11,10 cm³	11,60 cm³	11,12 cm³
Stickstoff	18.29 %	18.65 %	18.41 %

Aus diesen Resultaten darf der Schluss gezogen werden, dass keine Seide im Chargierungsmittel aufgelöst wird. Die Differenzen zwischen praktischen und berechneten Oxydbestimmungen sind deshalb darauf zurückzuführen, dass während des Arbeitens bereits Hydrolyse eingetreten ist. Wie weit dieselbe in den einzelnen Fällen schreiten kann, zeigen die nachfolgenden quantitativen Bestimmungen von Titan und Chlor in einer mit Titantetrachlorid in toluolischer Lösung beschwerten Seide. Die Arbeitsmethode bei der Durchführung derselben war folgende:

Die chargierte Seide wird mit heisser Kalilauge, von der Konzentration 1 : 1, deren Chlorgehalt bestimmt worden ist, behandelt. Derselbe betrug bei dem von uns angewandten Kaliumhydroxyd 0,47%. Der grösste Teil der Seide geht in Lösung, unlöslich bleiben anorganische Substanzen der Seide und Titansäure. Die Lösung, die schwach gelblich ist, wird mit Schwefelsäure neutralisiert und dann filtriert. Man filtriert erst nach der Neutralisation, weil nach derselben noch ein kleiner Niederschlag

ausfällt. Aus der nun klaren Lösung wird mit Silbernitrat Silberchlorid gefällt, das als solches abfiltriert, getrocknet und gewogen wird. Nachdem vom erhaltenen Resultat der Chlorgehalt der Kalilauge abgezogen worden ist, kann die Chlormenge der chargierten Seide berechnet werden.

Der unlösliche Rückstand wird nach dem Trocknen verascht und mit Kaliumbisulfat aufgeschlossen. Die erkaltete Schmelze wird mit kaltem Wasser ausgezogen und von einem kleinen, unlöslichen Rückstand, Kieselsäure, wird abfiltriert. Aus dem Filtrat fällt beim Kochen Titansäure quantitativ aus.

Bei den ersten Analysen wurde die Seide zuerst getrocknet und erst dann die Titan- und Chlorbestimmungen durchgeführt. Folgende Resultate wurden erhalten:

Tabelle 26.

Seide	0,9682	0,8338	0,7993
$TiCl_4$	0,1071	0,0985	0,0593
%	11,06	11,80	7,42
Kaliumhydroxyd . .	30,4430	30,0000	30,6890
AgCl	0,9005	0,8891	1,0084
AgCl(KOH)	0,5790	0,5706	0,7550
AgCl	0,3215	0,3185	0,2534
Cl	0,0795	0,0787	0,0626
TiO_2	0,0503	0,0393	0,0295
Ti	0,0301	0,0236	0,0177
Ti : Cl	1 : 3,58	1 : 4,52	1 : 4,81

Die nächsten Analysen wurden ebenfalls nach der angegebenen Methode durchgeführt, nur mit dem Unterschied, dass die Seide nicht zuerst getrocknet, sondern noch benzolfeucht in Kalilauge aufgelöst wurde. Die so erhaltenen Resultate waren folgende:

Tabelle 27.

Seide	0,8448	0,8081
KOH	60,0000	31,5000
AgCl	1,2114	0,8050
AgCl(KOH)	0,9659	0,5990
AgCl	0,2464	0,2060
Cl	0,0609	0,0509
TiO_2	0,0350	0,0272
Ti	0,0210	0,0163
Ti: Cl	1 : 3,93	1 : 4,23

Diese Analysen lassen also den Schluss zu, dass das Titantetrachlorid als solches auf der Seidenfaser haftet.

4. Beschwerung von andern Seidensorten.

Alle bisherigen Versuche haben uns gezeigt, dass die Grösse der Charge sowohl von der Zeitdauer, als auch von der Temperatur abhängig ist. Naturgemäss wird sich dieselbe auch bei den verschiedenen Seidensorten ändern. Wie gross die Schwankungen zwischen den einzelnen Seidensorten sein können, sollen die nächsten Versuche, die wir unter Anwendung von japanischer, chinesischer, bulgarischer und italienischer Seide durchführten, zeigen. Sämtliche Versuche wurden unter ganz gleichen Bedingungen, und zwar in 50 cm^3 Chargierungsmittel, 10 cm^3 Zinntetrachlorid und 40 cm^3 Toluol, und bei einer Temperatur von 100°, während der Dauer von 3 Stunden, angesetzt. Die Resultate sollen die drei folgenden Tabellen zeigen. Die Aschenbestimmungen der verschiedenen Seidensorten ergaben nachstehende Werte:

Tabelle 28.

	japan. Seide	chines. Seide	bulgar. Seide	italien. Seide
Seide	0,9468	0,9667	0,9149	0,9354
Asche	0,0015	0,0023	0,0067	0,0100
%	0,15	0,24	0,75	1,06
Seide	0,9353	0,9366	0,9571	0,9206
Asche	0,0011	0,0021	0,0078	0,0110
%	0,12	0,22	0,81	1,19
Seide	0,9480	0,9282	0,9366	0,9412
Asche	0,0013	0,0016	0,0081	0,0103
%	0,13	0,17	0,86	1,09

woraus sich folgende Durchschnittswerte ergeben:

%	0,13	0,21	0,80	1,11

Die Chargierungsversuche selbst zeigten folgendes Bild:

Tabelle 29.

	japan. Seide	chines. Seide	bulgar. Seide	ital. Seide
Seide	0,9166	0,9157	0,9256	0,9485
$SnCl_4$	0,0385	0,0272	0,0364	0,0291
%	4,20	2,97	3,93	3,06
Gesamtasche . . .	0,0231	0,0161	0,0295	0,0260
Seidenasche	0,0012	0,0019	0,0074	0,0105
SnO_2	0,0219	0,0142	0,0221	0,0155
%	2,38	1,55	2,38	1,63
berechnet	0,0222	0,0157	0,0210	0,0168
%	2,42	1,71	2,26	1,85

Tabelle 30.

	japan. Seide	chines. Seide	bulgar. Seide	italien. Seide
Seide	0,9690	0,9494	0,9251	0,9143
$SnCl_4$	0,0466	0,0318	0,0342	0,0267
%	4,81	3,34	3,69	2,92
Gesamtasche . . .	0,0278	0,0182	0,0297	0,0240
Seidenasche	0,0012	0,0019	0,0074	0,0101
SnO_2	0,0266	0,0163	0,0180	0,0139
%	2,74	1,71	1,94	1,52
berechnet	0,0269	0,0184	0,0197	0,0154
%	2,77	1,98	2,17	1,68

Tabelle 31.

	japan. Seide	chines. Seide	bulgar. Seide	italien. Seide
Seide	0,9634	0,9284	0,9389	0,9573
$SnCl_4$	0,0412	0,0267	0,0291	0,0298
%	4,27	2,85	3,13	3,16
Gesamtasche . . .	0,0277	0,0137	0,0255	0,0265
Seidenasche	0,0012	0,0019	0,0075	0,0106
SnO_2	0,0265	0,0118	0,0180	0,0159
%	2,75	1,27	1,91	1,66

Diese Versuche zeigen uns, dass tatsächlich auch die Seidensorten die Chargierung beeinflussen können. In unserem Falle erhielten wir die günstigsten Resultate mit der japanischen Seide, die auch den kleinsten Aschegehalt aufweist. Ihr folgt, mit entsprechend grösserem Aschegehalt, die bulgarische und schliesslich die italienische Seide. Voraussichtlich wird immer diejenige

Seidenart am besten zu beschweren sein, die den kleinsten Aschegehalt aufweist. Dass die chinesische Seide trotz ihres sehr kleinen Aschegehaltes eine ganz eigenartige Ausnahme macht, kann man vielleicht so erklären, dass durch verschiedenartiges und verschieden langes Lagern die Poren verstopft worden sind, was natürlich die Grösse der Gewichtszunahme stark beeinflusst.

Zwei weitere Versuche mit diesen Seidensorten, nämlich in anderen Lösungsmitteln von Zinntetrachlorid zu chargieren, scheiterten, da sich die Seide unter Bildung von gefärbten Lösungen gänzlich auflöst und zwar in salzsaurer Lösung unter Bildung einer blauen und in essigsaurer unter Bildung einer dunkelbraunen Flüssigkeit und zwar in beiden Lösungen nach schwacher Temperaturerhöhung.

5. Das Verhalten von Titan- resp. Zinntetrachlorid gegen Eisessig resp. ein Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid.

Durch die bisherigen Versuche und Analysen wurde unsere Voraussetzung, dass auch die Chargierung der Seide mit Titantetrachlorid auf einer chemischen Reaktion beruhe, bestärkt. Um den endgültigen Beweis unserer Annahme zu erbringen, musste es möglich sein, Reaktionsprodukte dieser Chloride mit Aminosäuren, aus denen die Seide zum grössten Teil zusammengesetzt ist, herzustellen. Um diese Körper zu erhalten, arbeiteten wir nach zwei Methoden. Die erstere, bei der wir Alanin auf benzolische Titantetrachloridlösung einwirken liessen und zwar längere Zeit im Bombenrohre bei einer Temperatur von 100°, zeigte keine Resultate; das untersuchte, erhaltene, vermeintliche Reaktionsprodukt war reines Alanin. Bei der zweiten Methode lösten wir, unter Ausschluss jeglicher Feuchtigkeit, Alanin in absolutem Eisessig und liessen durch einen Tropftrichter, ebenfalls unter Abschluss von Feuchtigkeit, Titantetrachlorid zufliessen. Bald wurde die klare Lösung trübe und kurz darauf schied sich ein weisses, krystallines Pulver ab. Dasselbe wurde unter Abschluss der Luftfeuchtigkeit abfiltriert, mit Eisessig ausgewaschen und noch feucht analysiert. Der zur Filtration angewandte Apparat war folgender:

Über den Goochtiegelaufsatz wird eine weite, kurze Saugflasche (tubulisches Reagenzglas) gestülpt und durch einen Gummiring gut verdichtet. An die Seitenröhre der kleinen Saugflasche wird eine Chlorcalciumröhre angeschlossen und an diese zwei Schwefelsäure-Waschflaschen. Dieselbe Anordnung ist zwischen Saugflasche und Wasserstrahlpumpe angebracht, so dass bei nicht allzu heftigem Absaugen jegliche Feuchtigkeit ausgeschlossen ist. Die Analysen des so abfiltrierten Pulvers ergaben folgende Werte:

Substanz	0,9917 gr	0,7286 gr	1,1802 gr
AgCl	0,8510 ,,	0,4995 ,,	0,0174 ,,
Cl	0,2105 ,,	0,1236 ,,	0,0430 ,,
	= 21,22%	= 13,88%	= 2.41%
TiO_2	0,0547 gr	0,0463 gr	0,0065 gr
Ti	0,0328 ,,	0,0278 ,,	0,0041 ,,
	= 3,30%	= 3,12%	= 0,32%
Substanz für N . .	0,3179 gr	0,7286 gr	1,3574 gr
verbrauchte 1-n Sre	2,30 cm^3	5,30 cm^3	2,55 cm^3
Stickstoff	10,13%	10,19%	1,99%
Ti : Cl : N	1 : 6,4 : 3	1 : 4,4 : 3,2	1 : 10,4 : 8,67

Diese Analysen zeigten keine konstanten Verhältnisse der Komponenten.

Die folgenden Darstellungen wurden ebenfalls nach der angegebenen Methode durchgeführt, nur mit dem Unterschied, dass der erhaltene Körper zuerst im Vakuumexsikkator getrocknet wurde. Die dabei gewonnenen Resultate waren folgende:

Substanz	0,4456 gr	0,5900 gr	0,7033 gr
AgCl	0,3640 ,,	0,4818 ,,	0,6628 ,,
Cl	0,0900 ,,	0,1192 ,,	0,1639 ,,
%	20,21	20,20	23,31
TiO_2	0,0738 gr	0,1030 gr	0,1077 gr
Ti	0,0443 ,,	0,0619 ,,	0,0646 ,,
%	9,95	10,40	9,19
Substanz für N . .	0,7580 gr	0,5486 gr	1,8416 gr
verbrauchte 1-n Sre	5,7 cm^3	3,9 cm^3	11,90 cm^3
N	10,53%	9,97%	9.06%
Ti : Cl : N	1 : 2,75 : 3.63	1 : 2,62 : 3,3	1 : 3,43 : 3,38

Die stark schwankende Zusammensetzung liess den Verdacht aufkommen, es handle sich um ein Gemisch von zwei Körpern,

deren einer salzsaures Alanin wäre; in der Tat ist salzsaures Alanin in Eisessig unlöslich. Es konnte entstehen, wenn Titantetrachlorid selbst mit Eisessig unter Salzsäureabspaltung reagiert. Darum untersuchten wir das Verhalten von Titantetrachlorid gegen Eisessig.

Zu diesem Zwecke liessen wir im gleichen Apparate, wie oben, zu Eisessig langsam Titantetrachlorid zufliessen. Die beiden Flüssigkeiten reagieren heftig miteinander unter Bildung einer grünlich-gelben Lösung und unter Abspaltung von Salzsäure. Es scheidet sich zuerst ein dunkelgelbes dickes Öl ab, das sich aber durch Schütteln wieder auflöst. Dieses primäre Reaktionsprodukt haben wir nicht isoliert und analysiert, es ist aber sehr wahrscheinlich, dass es sich um eine konzentrierte Lösung des Titantetrachloridacetyl-chlorids von *A. Bertrand*[1]) handelt. Dieser Autor untersuchte nämlich schon früher das Verhalten von Titantetrachlorid, sowohl gegen Essigsäure, als auch gegen Acetylchlorid. Über das Reaktionsprodukt von Essigsäure und Titantetrachlorid drückt er sich allerdings sehr unklar aus, indem er sagt, dass der entstandene Stoff „wahrscheinlich" ein gemischtes Titan-essigsäure-anhydrid sei, ohne jedoch eine Analyse anzugeben. Es ist deshalb nicht ausgeschlossen, dass *Bertrand* bereits denselben Körper in Händen hatte, wie wir. Die Reaktion von Titantetrachlorid mit Essigsäure verläuft nach *Bertrand* folgendermassen:

$$TiCl_4 + 4\,(CH_3COOH) = TiO_4(CH_3CO)_4 + 4\,HCl.$$

Dieser Formel nach handelt es sich also um Titantetraacetat.

Auch *Friedel* und *Ladenburg*[2]) geben eine analoge Reaktion an bei ihren Untersuchungen über das Verhalten von Siliciumtetrachlorid gegen Essigsäure und betrachten das Reaktionsprodukt ebenfalls als ein gemischtes Silico-essigsäure-anhydrid. Die Reaktion verläuft analog der oben angegebenen:

$$SiCl_4 + 4\,(CH_3COOH) = SiO_4(CH_3CO)_4 + 4\,HCl.$$

Das Produkt würde als Siliciumtetraacetat bezeichnet werden können.

Wichtiger für unsere Reaktion sind die Untersuchungen von *Bertrand*[3]) über das Verhalten von Titantetrachlorid gegen Acetylchlorid, darüber sagt er folgendes:

[1]) Bl. [2] **33**, 252 (1880).

[2]) Ann. chim. et phys, 4e série **27**, 428 (1872).

[3]) Bl. [2] **33**, 403—405 (1880).

„Ein Gemisch dieser beiden Chloride gibt eine gelbe, in Acetylchlorid und Schwefelkohlenstoff lösliche, dem Jodoform ähnelnde Fällung, aus den Mutterlaugen lässt sich der Körper bei langsamer Abscheidung in wohlausgebildeten, gelben, durchsichtigen Oktaedern erhalten. Die Krystalle schmelzen bei 25—30°, rauchen an der Luft, halten sich in trockenem Salzsäuregas und trockener Luft und sind nach der Formel

$$CH_3COCl \cdot TiCl_4$$

zusammengesetzt."

Es ist wohl möglich, dass bei unserer Arbeitsweise zuerst partiell eine Reaktion eintritt, wie

$$TiCl_4 + CH_3COOH = TiCl_3OH + CH_3COCl$$

und darauf mit unverändertem Titantetrachlorid die Reaktion:

$$TiCl_4 + CH_3COCl = TiCl_4 \cdot CH_3COCl$$

Dieses Produkt, bei uns wahrscheinlich das dicke gelbe Öl, reagiert nun weiter, wie wenn es freies $TiCl_4$ wäre; d. h. es löst sich unter lokaler Erwärmung wieder auf. Die Lösung wird immer stärker gelb, die Reaktion immer heftiger und schliesslich tritt Trübung ein und bald darauf scheidet sich ein weisser Körper aus. Derselbe wird unter Abschluss von Feuchtigkeit filtriert, im Vakuumexsikkator getrocknet und analysiert. Der Körper ist unter Zersetzung löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Die Reaktion verläuft folgendermassen:

$$TiCl_4 + 2\,(CH_3COOH) = TiCl_2(OOCH_3)_2 + 2\,HCl$$

Für die Titan-, Chlor- und Azetatbestimmungen des neuen Körpers führten wir zwei Analysen durch und zwar folgendermassen:

Die für die Titan- und Chlorbestimmung abgewogene Menge Substanz wird in Wasser sofort gelöst. Beim Kochen dieser Lösung fällt die Titansäure quantitativ aus, sie wird als solche abfiltriert, getrocknet, verascht, geglüht und als Titandioxyd gewogen. Im Filtrat wird nach Zusatz von Salpetersäure (um das Ausfallen von Silberacetat zu verhindern) mit Silbernitrat, Silberchlorid gefällt, als solches im Goochtiegel abgesaugt, getrocknet und gewogen und nach erhaltener Gewichtskonstanz auf Chlor umgerechnet. Eine andere gewogene Menge Substanz wird ebenfalls in Wasser gelöst, aus der wässrigen Lösung wird die Essigsäure durch Zu-

satz von Phosphorsäure (oder Schwefelsäure) als solche durch Destillation ausgetrieben und in der Vorlage mit Normallauge titriert. Die Destillation muss durch Nachfüllen mit Wasser drei bis viermal wiederholt werden, ansonst ein grosser Teil der Essigsäure im Rückstand hartnäckig zurückbleibt. Die Resultate waren bei dieser Durchführung der Analysen folgende:

Substanz	0,3244 gr	0,7705 gr
TiO_2	0,1039 „	0,2602 „
Ti	0,0624 „	0,1562 „
%	19,23	20,27
AgCl	0,3520 gr	0,8309 gr
Cl	0,0870 „	0,2056 „
%	26,85	26,68
Substanz für CH_3COO' . .	1,1966 gr	0,8592 gr
verbrauchte 1-n NaOH . .	10,40 cm³	7,40 cm³
%	50,60	50,06

Weitere Analysen, die nach derselben Methode durchgeführt wurden, ergaben stets ein merkliches Manko im Chlorgehalt, so dass die Vermutung nahelag, dass der neu gebildete Körper bereits hydrolysiert sei. Um die Hydrolyse ganz auszuschalten, liessen wir in den nächsten Versuchen, unter sonst ganz gleichen Bedingungen, Titantetrachlorid auf ein Gemisch von 40 cm³ Eisessig + 10 cm³ Essigsäureanhydrid einwirken. Dabei trat sofort Trübung ein und bald scheidet sich ein gelblich-weisses, krystallines Pulver ab. Dasselbe wurde im bereits beschriebenen Filtrierapparat abfiltriert und im Vakuumexsikkator getrocknet. Die Resultate der Analysen, die wir durchgeführt haben, waren nun folgende:

Substanz	1,3536 gr		0,6791 gr	
TiO_2	0,4676 „		0,2312 „	
Ti	0,2808 „	= 20,74%	0,1389 „	= 20,45%
AgCl	1,5976 gr		0,8103 gr	
Cl	0,3952 „	= 29,20%	0,2005 „	= 29,52%
Substanz für CH_3COO' . .	0,4459 gr		0,7265 gr	
verbrauchte 1-n NaOH . .	3,80 cm³		6,26 cm³	
%		= 49,60%		= 50,14%
Total		99,54%		100,11%

Gestützt auf die vorliegenden Ergebnisse ziehen wir den Schluss, dass es sich um eine chemische Verbindung von der Formel

$$TiCl_2(CH_3COO)_2$$

handle. Dieselbe entspricht folgenden Prozentzahlen:

Ti	20,29%
Cl	29,91%
(CH_3COO).	49,80%
	100,00%

Der Körper kann als Titandichlorid-diacetat bezeichnet werden. Er ist ein krystallines, gelblich weisses Pulver, sehr stark hygroskopisch. Beim Versuch, den Schmelzpunkt zu bestimmen, trat bei 130° Zersetzung ein, die Substanz wird immer gelber und bei 200° beginnt sie zu verkohlen. Durch Wasser wird die Verbindung sofort zersetzt. Löslich ist sie unter Zersetzung in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Xylol und Benzin. Ein Versuch, das Chlorid-Acetat im Vakuum zu destillieren, scheiterte, da Verkohlung eintrat.

Stannidichlorid-diacetat.

Um nun Aufklärung darüber zu finden, ob wenigstens mit Stannichlorid und Aminosäuren in Eisessig-Lösung Additionsprodukte dargestellt werden könnten, untersuchten wir auch das Verhalten von Zinntetrachlorid gegen Eisessig, beziehungsweise gegen ein Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid. Im gleichen Apparat liessen wir 20 cm³ Zinntetrachlorid zu dem angegebenen Gemisch von 40 cm³ Eisessig + 10 cm³ Essigsäureanhydrid zufliessen. Es trat dabei starke Erwärmung ein, aber die Lösung blieb klar und es schied sich nichts aus. Wird aber diese Lösung im Vakuum konzentriert, so scheidet sich im Destillationskolben bald ein schönes, weisses, krystallines Pulver aus, während Essigsäure und Salzsäure abdestillieren. Das so erhaltene Reaktionsprodukt wird unter Feuchtigkeitsausschluss abfiltriert, zuerst mit Eisessig und dann mit absolutem Äther gewaschen, und endlich im Vakuumexsikkator getrocknet. Wird nicht mit Äther ausgewaschen, so ist der Körper sehr schwer trocken zu erhalten. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

Substanz	1,0931 gr		1,2516 gr	
SnO_2	0,5345 „		0,6100 „	
Sn	0,4210 „	= 38,52%	0,4805 „	= 38,39%
AgCl	1,0305 „		1,2016 „	
Cl	0,2560 „	= 23,42%	0,2975 „	= 23,77%
Substanz für CH_3COO' . .	0,6302 „		0,7506 „	
verbrauchte 1-n NaOH . .	4,05 cm^3		4,82 cm^3	
%		= 37,40%		= 37,65%
Total		99,34%		99,81%

Es handelt sich also um einen ganz analogen Körper, wie beim Titantetrachlorid, von der Formel

$$SnCl_2(CH_3COO)_2$$

für welchen sich berechnet:

Sn	38,57%
Cl	23,05%
(CH_3COO).	38,38%
	100,00%

Das Stanni-dichlorid-diacetat ist ein schön weisses, krystallines Pulver. Sehr stark hygroskopisch. Verändert sich bei 140° und sintert bei 180° zusammen, worauf bald Verkohlung eintritt. Unter Zersetzung ist es löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther, Benzol und Xylol. Zinnsäure scheidet sich erst beim Kochen der wässrigen Lösung aus.

Diese gemischten Chloroazetate sind als gegen Wasser ganz unbeständige Komplexverbindungen aufzufassen. Destilliert man die wässrige Lösung, so bleibt als Rückstand Zinn-, resp. Titansäure, im Destillat sind Salz- und Essigsäure nachweisbar. Analoge Verbindungen sind bis jetzt in der Literatur nicht beschrieben. Was die besprochenen Verbindungen von *A. Bertrand, Friedel* und *Ladenburg* anbetrifft, so sind dieselben wohl im Lexikon von *K. A. Hoffmann* angegeben, hingegen setzt der Autor hinter alle Formeln, weil in den Originalarbeiten die Analysen fehlen, Fragezeichen.

6. Versuche mit Aminosäureestern.

Um das Verhalten der Aminosäuren gegen Stannichlorid resp. Titantetrachlorid mit günstigeren Erfolgen als bisher untersuchen zu können, haben wir nun einen ganz neuen und besseren Weg eingeschlagen. Denn um herauszufinden, ob sich die Chloride der vierten Gruppe vom Typus RCl_4 mit Aminosäuren verbinden, müssen wir, zur Vermeidung der Hydrolyse, mit hydroxylfreien Lösungsmitteln arbeiten. Aminosäuren aber, die den Charakter innerer Salze $\begin{matrix} CH_2—CO \\ | \quad\quad | \\ H_3N——O \end{matrix}$ haben, lösen sich in derartigen Lösungsmitteln nicht auf. In Eisessig löst sich Glykokoll, weil es damit ein Azetat von der Formel $CH_3 \cdot COO \cdot NH_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$ bildet, das aber natürlich keine einwandfreie Reaktion mit RCl_4 gibt. Darum haben wir die für uns in Betracht fallenden Aminosäuren in ihre Ester verwandelt, die mit organischen Lösungsmitteln mischbar sind.

Die Darstellung des Glykokolläthylesterchlorhydrates geschah nach *Harries* und *Weiss*[1]) folgendermassen:

25 gr Glykokoll und 80 cm^3 absoluter Alkohol werden in einem Erlenmeyerkolben am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Dann leitet man bis zur vollständigen Lösung des Glykokolls einen starken, gut getrockneten Salzsäuregasstrom ein. Verstopfungen können durch Anwendung eines weiten Rohres und durch einen starken Gasstrom gut vermieden werden. Nach vollständiger Lösung des Glykokolls bringt man das syrupöse Reaktionsgemisch durch Einstellen im Kältegemisch zum Erstarren, darauf wird abgesaugt und mit wenig Alkohol gewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet. Aus der Mutterlauge kann durch Eindampfen und Stehenlassen noch ein kleiner Rest gewonnen werden.

Glykokollester-chlorostannat.

Auf das so dargestellte Glykokolläthylester-chlorhydrat, das ein weisses, krystallines, in Wasser und siedendem Alkohol lösliches, in Äther dagegen unlösliches Pulver darstellt, liessen wir nun zunächst Zinn-, resp. Titantetrachlorid direkt einwirken. Analog der Darstellung des Pinksalzes $2\,NH_4Cl,\ SnCl_4$, das beim

[1]) A. **327**, 355—384 (1903).

Vermischen der konzentrierten, wässrigen Lösungen von $SnCl_4$ und NH_4Cl als weisses Pulver ausfällt, mischten wir die konzentrierten salzsauren Lösungen von Stannichlorid und Glykokoll-äthylester-chlorhydrat. Es tritt unter starker Erwärmung eine heftige Reaktion ein und kurz darauf scheidet sich ein weisser krystalliner Körper ab. Derselbe wurde unter Ausschluss der Luftfeuchtigkeit abfiltriert und zuerst noch feucht analysiert. Das Reaktionsprodukt ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, in Äther dagegen unlöslich. Beim Stehenlassen scheidet sich nach einiger Zeit von selbst Zinnsäure aus. Die Ergebnisse der Analyse waren folgende:

Substanz	2,9620 gr	
SnO_2	0,8035 „	
Sn	0,6332 „	= 21,38%
AgCl	4,6449 gr	
Cl	1,1482 „	= 38,77%
Substanz für N . .	1,5375 gr	
verbrauchte 1-n HCl	0,45 cm³	
N		= 4,10%
Sn:Cl:N	= 1:6,08:2,27	

Die theoretischen Werte, die der Formel $(C_4H_{10}O_2N)_2SnCl_6$ entsprechen, sind folgende:

Sn	21,96%
Cl	39,26%
N	5,17%

Die Unterschiede, die zwischen den experimentellen und den theoretischen Werten noch bestehen, rühren daher, dass der Körper mit Krystallwasser auskrystallisiert. Um dasselbe zu bestimmen, haben wir das Chlorostannat für die nächste Analyse zuerst im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Gewichtsverlust betrug 0,0528 gr auf 1,4352 gr Substanz oder 3,67% (berechnet 3,22%), was ungefähr einem Krystallwassergehalt von $1H_2O$ entsprechen würde, d. h. es krystallisiert ein Körper von der Formel

$$SnCl_6(CH_2NH_2COOC_2H_5H)_2 + 1\ H_2O$$

aus.

Die Analyse des getrockneten Chlorostannates ergab folgende Ergebnisse:

Substanz	0,5372 gr
SnO_2	0,1494 „
Sn	0,1204 „ = 22,41%
AgCl	0,8635 „ (21,96%)
Cl	0,2136 „ = 39,76%
Substanz für N. . .	0,6583 „ (39,26%)
verbrauchte 1-n HCl	1,75 cm³
N	= 5,27% (5,17%)
Sn : Cl : N	1 : 5,93 : 1,99

Diese Analysen lassen also den Schluss zu, dass eine Verbindung, analog dem Pinksalz, von der Formel

$$SnCl_4(NH_2CH_2COOC_2H_5 \cdot HCl)_2$$

entstanden ist, vor dem Trocknen mit einem Molekül Krystallwassergehalt.

Glykokollester-chlorotitanat.

Ganz in gleicher Art arbeiteten wir nun auch mit Titantetrachlorid. Auch hier tritt beim Mischen der salzsauren Lösungen eine heftige Reaktion ein, stärker als beim Zinntetrachlorid, hingegen verläuft die Krystallisation etwas langsamer. Das ausgeschiedene Reaktionsprodukt zeigt in bezug auf Löslichkeit dieselben Eigenschaften, wie das Chlorostannat, ist etwas gelblich und stärker hygroskopisch. Das Chlorotitanat wurde im Trockenschrank vorsichtig bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und so analysiert. Die Resultate waren bei Anordnung des Analysenganges, wie bei früheren Analysen, die folgenden:

Substanz	0,4205 gr
TiO_2	0,0718 „
Ti	0,0431 „ = 10,25% (theoret. 10,26%)
AgCl	0,7693 „
Cl	0,1903 „ = 45,30% (theoret. 45,35%)
Substanz für N . .	0,5018 gr
verbrauchte 1-n HCl	2,10 cm³
N	5,86% (theoret. 5,97%)
Ti : Cl : N	1 : 5,99 : 1,95

Eine zweite Analyse ergab folgende Werte:

Substanz	0,6245 gr
TiO_2	0,1069 „
Ti	0,0642 „ = 10,28%
AgCl	1,1380 gr
Cl	0,2815 „ = 45,08%
Substanz für N . .	0,8824 „
verbrauchte 1-n HCl	3,80 cm³
N	= 6,03%
Ti : Cl : N	1 : 5,96 : 2,02

Auch hier müssen wir den Schluss ziehen, dass es sich um die entsprechende Verbindung, wie beim Pinksalz, von der Formel

$$TiCl_4(NH_2CH_2COOC_2H_5 \cdot HCl)_2$$

handelt, für welche sich berechnen

Ti	10,26%
Cl	45,35%
N	5,97%

Addition von Glykokollester an Stannichlorid.

Den freien Glykokolläthylester stellten wir nach *E. Fischer*[1]) dar und zwar folgendermassen:

50 gr Chlorhydrat werden mit 25 cm³ Wasser übergossen und dann mit 100 cm³ Äther überschichtet und unter gleichzeitiger Kühlung (Kältegemisch) mit 40 cm³ 33%-iger Natronlauge versetzt. Zum Schluss fügt man noch soviel trockenes, gekörntes Kaliumkarbonat zu, dass die wässrige Schicht in einen dicken Brei verwandelt wird. Nach kräftigem Umschütteln wird die Ätherlösung abgegossen, der Rückstand noch 2—3 mal mit wenig Äther durchgeschüttelt und die vereinigten ätherischen Lösungen zuerst mit Kaliumkarbonat und dann mit Calcium- oder Baryumoxyd mehrere Stunden geschüttelt. Nach dem Abdampfen des Äthers wird der Rückstand destilliert. Bei 11 mm Druck kocht

[1]) B. **34**, 442 (1901).

der Ester bei 43—44°. Da der Ester sehr rasch verseifbar ist, muss er für jede Versuchsreihe frisch dargestellt werden.

Die erste Versuchsreihe mit Stannichlorid, die wir ansetzten, war folgende:

Zu den benzolischen Lösungen von Zinntetrachlorid werden benzolische Lösungen des Esters in den Verhältnissen 1, 2, 3 oder 4 Molekeln Ester auf 1 Mol. Stannichlorid unter Abschluss jeglicher Feuchtigkeit zugegeben. Bei allen Versuchen tritt unter starker Erwärmung eine heftige Reaktion ein und überall scheidet sich, ganz unabhängig vom Verhältnis der Reagentien, eine gelbliche glasige Masse, die vollkommen durchsichtig ist, ab. Wir analysierten zuerst das Reaktionsprodukt, das bei den Mengenverhältnissen 1 $SnCl_4$: 4 Glykokollester entstanden war. Dasselbe wurde so gut als möglich unter Benzol ausgewaschen und noch benzolfeucht analysiert. Da es uns vorerst nur auf die Verhältniszahlen ankam und jegliche Hydrolyse ausgeschaltet werden musste, lösten wir das ungewogene Reaktionsprodukt in 250 cm³ Wasser. Zinnsäure scheidet sich augenblicklich aus, quantitativ allerdings erst bei längerem Kochen. Der Zinnsäureniederschlag wird abfiltriert, getrocknet, verascht, geglüht und als Zinndioxyd gewogen. Das Filtrat wird in zwei Teile geteilt, um Chlorion und Stickstoff zu bestimmen. Im ersten Teil wird mit Silbernitrat Silberchlorid gefällt, als solches getrocknet und gewogen. Der zweite Teil des Filtrates wird zur Trockne eingedampft und mit Schwefelsäure übergossen, bis zum Farbloswerden der Lösung gekocht und dann mit Natronlauge das Ammoniak abdestilliert und in einer Vorlage mit abgemessener Normalsäure aufgefangen und diese endlich mit Normallauge zurück titriert und dann auf Stickstoff umgerechnet. Die erste Analyse ergab folgende Werte:

SnO_2 in 250 cm³	0,4066 gr
Sn in 250 cm³.	0,3203 „
AgCl in 125 cm³	0,7487 „
AgCl in 250 cm³	1,4974 „
Cl in 250 cm³	0,3705 „
Verbrauch an 1-n HCl in 125 cm³	2,15 cm³
Verbrauch an 1-n HCl in 250 cm³	5,30 cm³
Sn : Cl : N.	1 : 3,87 : 1,95

Eine zweite Analyse, ebenso durchgeführt, gab das Verhältnis

Sn : Cl : N = 1 : 4,06 : 2,05.

Eine Analyse, bei der wir das Reaktionsprodukt im Vakuumexsikkator getrocknet hatten, lieferte folgende Ergebnisse:

Substanz	0,1980 gr
SnO_2	0,0625 ,,
Sn	0,0492 ,, = 24,86% (theoret. 25,48%)
AgCl	0,2370 ,,
Cl	0,0586 ,, = 29,61% (theoret. 30,37%)
Substanz für N . .	0,7192 ,,
1-n Säure	2,8 cm^3 = 5,45% (theoret. 6,00%)
Sn : Cl : N	1 : 3,97 : 1,56

Die im Vergleich zu den auf die Formel

$$SnCl_4 \text{ (Aminosäure)}_2$$

berechneten, durchweg zu tiefen experimentellen Werte sind dadurch zu erklären, dass die Substanz beim Abwägen nicht ganz trocken, sondern immer noch etwas benzolfeucht war.

Weitere Analysen dieser Substanz, auch bei andern Mengenverhältnissen der Komponenten erhalten, zeigten die gleichen Resultate. Um nun genaueren Aufschluss zu bekommen, untersuchten wir auch das Waschbenzol bei den weiteren Versuchen. Es zeigte sich, dass im Waschbenzol der Versuchsanordnung 1 Mol. Ester zu 1 Mol. Zinntetrachlorid, nur Zinnsäure nachgewiesen werden konnte; dagegen im Versuch im Verhältnis 1 : 4 nur überschüssiger Ester durch die Bildung von Glykokollkupfer und die Rotfärbung mit Ferrichlorid.

Lässt man die Lösungen nach dem Ausfällen längere Zeit stehen, so scheiden sich oberhalb der glasigen Masse und an den Gefässwandungen kleine Krystalle ab. Impft man die glasige Masse mit einigen dieser Krystalle, so wird dieselbe sofort trüb und erstarrt allmählig wachsartig. Die Krystalle selbst sind nach den Analysen Glykokollesterchlorhydrat, das durch Hydrolyse des eigentlichen Reaktionsproduktes entstanden ist. Das Reaktionsprodukt ist also sehr leicht hydrolytisch spaltbar. Lässt man die wachsartige, klebrige Masse an der Luft stehen, so zerfällt dieselbe in ein weisses Pulver. Derselbe Prozess vollzieht sich viel rascher beim Aufstreichen auf einen Tonteller. Wahrscheinlich bildet sich ein Gemisch von Glykokollesterchlorhydrat und Zinndioxyd.

Eine zweite Versuchsreihe wurde dahin abgeändert, dass zu den benzolischen Esterlösungen die benzolischen Zinntetrachlorid-

lösungen zugegeben wurden. Bevor die Lösungen im richtigen Verhältnis gemischt waren, schied sich ein weisses Pulver ab. Auch hier handelt es sich wahrscheinlich um ein Gemisch von Glykokollesterchlorhydrat und Zinndioxyd, da bei dieser Versuchsanordnung die Hydrolyse zu rasch eintritt.

Addition von Glykokoläthylester an Titantetrachlorid.

Die soeben angegebene Versuchsanordnung zeigte dieselben Erscheinungen bei Anwendung von Titantetrachlorid; es scheidet sich ein dunkel gefärbtes Pulver ab, das wir gar nicht untersucht haben.

Wurde die Reihenfolge der Reagentien beim Titantetrachlorid umgestellt, d. h. liess man die Esterlösung zu Titantetrachloridlösung fliessen, so schied sich auch hier eine glasige, dunkelrote Masse ab, unter starker Erwärmung und heftiger Reaktion. Dieselbe wird unter Benzol gut ausgewaschen und noch benzolfeucht analysiert. Die Analyse wird wie bei der Zinnverbindung durchgeführt. Die Resultate waren folgende:

TiO_2 in 250 cm³	0,4344 gr
Ti in 250 cm³	0,2609 „
AgCl in 125 cm³	1,5395 „
AgCl in 250 cm³	3,0790 „
Cl in 250 cm³	0,7617 „
1-n Säure in 125 cm³ . .	5,00 cm³
1-n Säure in 250 cm³ . .	10,00 „
Ti : Cl : N	1 : 3,97 : 1,84

Eine zweite Bestimmung der Verhältniszahlen ergab folgende Werte:

$$Ti : Cl : N = 1 : 4{,}08 : 1{,}96$$

Da dieses Reaktionsprodukt bedeutend hygroskopischer ist, wurden nur Verhältnisbestimmungen durchgeführt. Das Additionsprodukt zerfällt auch rasch in ein dunkel gefärbtes Pulver, das ebenfalls ein Hydrolysenprodukt sein dürfte.

Nach allen diesen Versuchen und Beobachtungen dürfen wir den Schluss ziehen, dass es sich um die folgenden Verbindungen handelt:

$$SnCl_4(CH_2NH_2COOC_2H_5)_2$$

und $TiCl_4(CH_2NH_2COOC_2H_5)_2$

Es sind dies sehr unbeständige Additionsverbindungen und ganz leicht hydrolytisch spaltbar. Ganz analoge Verbindungen mit Ammoniak und diesen Chloriden sind, wie wir bereits in der Einleitung anführten, schon bekannt. Es handelt sich um die Verbindungen von der Formel:

$$SnCl_4 \cdot 2\,NH_3$$

und $TiCl_4 \cdot 2\,NH_3$

Vor dem völligen Zerfall in Glykokollesterchlorhydrat und Zinndioxyd sind die einzelnen Hydrolysenstufen denkbar:

$$SnCl_3(OH)(CH_2NH_2COOC_2H_5)_2$$
$$SnCl_2(OH)_2(CH_2NH_2COOC_2H_5)_2$$
$$SnCl(OH)_3(CH_2NH_2COOC_2H_5)_2$$
$$Sn(OH)_4(CH_2NH_2COOC_2H_5)_2$$

doch haben wir dieselben nicht isoliert. Wir dürfen aber diese Hypothese doch aufstellen, da wir die Beobachtung machten, dass die Substanzen, je länger sie aufbewahrt wurden, ein umso grösseres Chlormanko aufwiesen, das nur durch Abspaltung von Salzsäure zu erklären ist.

Addition von Alaninäthylester an Stannichlorid.

In ganz analoger Weise ordneten wir die Versuche mit Alaninester an. Die Darstellung des Alaninäthylesterchlorhydrates geschieht wie beim Glykokolläthylesterchlorhydrat; dieselbe des freien Esters nach *E. Fischer*[1]): Die salzsaure alkoholische Lösung wird unter stark vermindertem Druck auf einem Bade, das nicht heisser als 35° sein soll, bis zum Syrup eingedampft. Den Rückstand behandelt man wie das Glykokollesterchlorhydrat. Siedepunkt des Alaninäthylesters bei 11 mm Druck 48°. Der Alaninester ist bedeutend beständiger als der Glykokollester; er hält sich mehrere Wochen und geht dann freiwillig unter Ringbildung über in das Lactid.

Die erste Versuchsreihe mit Stannichlorid war folgende:

Zu den benzolischen Lösungen von Zinntetrachlorid werden benzolische Lösungen des Alaninesters in den Verhältnissen 1, 2, 3 und 4 Molekeln Ester auf 1 Mol. Stannichlorid unter Ausschluss jeglicher Feuchtigkeit zugegeben. Es scheidet sich, unabhängig

[1]) B. **34**, 442 (1901).

von den Mengenverhältnissen, unter starker Erwärmung und heftiger Reaktion stets dieselbe gelbe, durchsichtige glasige Masse ab. Was die Untersuchungen über das Waschbenzol anbetrifft, so konnte im Verhältnis 1 : 1 stets überschüssiges $SnCl_4$ nachgewiesen werden, in den über 1 : 2 hinausgehenden Verhältnissen stets überschüssiger Ester. Das Reaktionsprodukt selbst wurde wie im vorigen Abschnitt untersucht und zeigte folgende Resultate:

SnO_2 in 250 cm³	0,2431 gr
Sn in 250 cm³.	0,1915 „
AgCl in 50 cm³	0,1747 „
AgCl in 250 cm³	0,8735 „
Cl in 250 cm³.	0,2161 „
verbrauchte 1-n HCl in 50 cm³ .	0,45 cm³
verbrauchte 1-n HCl in 250 cm³	2,25 „
Sn : Cl : N.	1 : 3,77 : 1.96

Weitere Analysen ergaben stets dieselben Verhältnisse, so dass auch hier die Vermutung wohl begründet ist, dass es sich um eine Verbindung von der Formel

$$SnCl_4(CH_3CH \cdot NH_2COOC_2H_5)_2$$

handelt.

Lässt man die Lösungen mit der glasigen Masse stehen, so scheiden sich wiederum schöne durchsichtige Krystalle ab, die ebenfalls als Hydrolysenprodukte zu betrachten sind. Durch Impfen der glasigen Masse mit denselben wird dieselbe trübe und wachsartig. Nach längerem Stehen zerfällt sie auch in ein weisses Pulver. Ebenso beim Aufstreichen auf Tonteller.

Die gelbe glasige Masse löst sich im Überschuss von Ester wieder auf. Lässt man diese Lösung längere Zeit gut verschlossen stehen, so bleibt sie klar; bei Zutritt von Feuchtigkeit scheidet sich bald ein krystallines Pulver ab, das durch Analysen als Alaninesterchlorhydrat erkannt wurde. Die Resultate der Analysen dieses Zersetzungsproduktes waren folgende:

Substanz für Sn und Cl	0,5122 gr
Substanz für N	0,7966 „
SnO_2	0,0886 „

Dieses Zinndioxyd muss von den abgewogenen Mengen abgezogen werden und es ergibt sich dann

Substanz für Cl	0,4236 gr
Substanz für N	0,7080 „
Verbrauch an 1-n Säure .	4,2 cm³
N	9,32% (berechnet 9,89%)
AgCl	0,4280 gr
Cl	0,1059 „
Cl	25,00% (berechnet 25,05%)
Cl : N	1 : 1,05

Es handelt sich also um Alaninchlorhydrat

$$(CH_3CH \cdot NH_2COOC_2H_5)HCl$$

das durch Zinndioxyd verunreinigt ist. Ebenso erhielten wir stets klare Lösungen beim Mischen von stark konzentrierten Stannichloridlösungen mit benzolischen Esterlösungen — hier muss aber stark gekühlt werden — die sich auch klar hielten, solange keine Feuchtigkeit zutritt. Beim Zutritt von Feuchtigkeit scheidet sich ebenfalls ein krystallines Pulver ab, das wieder Alaninesterchlorhydrat ist.

Addition von Alaninäthylester an Titantetrachlorid.

Mischt man die benzolischen Esterlösungen mit Titantetrachloridlösung, so scheidet sich unter heftiger Reaktion und starker Erwärmung eine rotbraune glasige Masse ab. Dieselbe zerfällt nach kurzer Zeit, wahrscheinlich unter dem Einfluss von Feuchtigkeit, in ein rotbraunes, schlammiges Pulver. Die Analyse der glasigen Masse ergab folgende Ergebnisse:

TiO_2 in 250 cm³	0,0507 gr
Ti in 250 cm³	0,0304 „
AgCl in 125 cm³	0,1788 „
AgCl in 250 cm³	0,3576 „
Cl in 250 cm³	0,0885 „
Verbrauch an 1-n HCl in 125 cm³ . .	0,65 cm³
Verbrauch an 1-n HCl in 250 cm³ . . .	1,30 „
Ti : Cl : N	1 : 3,95 : 2,05

Es dürfte sich auch hier um eine Verbindung von der Formel

$$TiCl_4(CH_3CH \cdot NH_2 \cdot COOC_2H_5)_2$$

handeln.

Auch diese Verbindung ist ganz unbeständig, und stark der Hydrolyse unterworfen. Zwischenprodukte der Hydrolyse, die auch hier voraussichtlich vor dem völligen Zerfall entstehen, haben wir nicht gefasst. Vermutlich wird der Zerfall, analog wie bei den andern Verbindungen, folgender sein:

$$TiCl_3(OH)(CH_3CH \cdot NH_2COOC_2H_5)_2$$
$$TiCl_2(OH)_2(CH_3CH \cdot NH_2COOC_2H_5)_2$$
$$TiCl(OH)_3(CH_3CH \cdot NH_2COOC_2H_5)_2$$
$$Ti(OH)_4(CH_3CH \cdot NH_2COOC_2H_5)_2$$

Der Zerfall dürfte indess bei diesen Additionsprodukten so rasch verlaufen, dass es kaum möglich sein wird, die einzelnen Stufen zu isolieren.

Schlussfolgerung aus den Versuchen für das Problem der Seidenbeschwerung mit $SnCl_4$.

Alle diese Versuche lassen nun die Schlussfolgerung ziehen, dass die Seidenbeschwerung auf einer chemischen Reaktion beruht. Zinn- resp. Titantetrachlorid wirken als solche auf die Seide ein unter Bildung solcher Additionsverbindungen, wie wir sie isoliert haben. Allerdings sind diese sehr unbeständig und nur kurze Zeit haltbar. Die primäre Reaktion bei der Seidenbeschwerung beruht also auf der Bildung von Zinn- resp. Titanaminosäureverbindungen, die aber durch Wasser sofort hydrolysiert werden und darum beim Arbeiten mit wässrigen Lösungen überhaupt nicht zu isolieren sind. Der Einwand von *Elöd* muss hier nochmals zurückgewiesen werden, da es ihm nicht gelungen ist, aus Seide mit Zinntetrachlorid eine Verbindung herzustellen; seine Methode erfordert viel zu viel Waschflüssigkeit und das nur locker gebundene Stannichlorid wird durch lange Benzolauswaschungen wieder vollständig entfernt. Die primäre Reaktion bei der Seidenbeschwerung ist ein chemischer Vorgang und beruht auf der Bildung von Additionsverbindungen, analog den beschriebenen; nur so versteht man die spezifische Verwandtschaft von Stannichlorid und von Titantetrachlorid zur Seidenfaser.

7. Zusammenstellung.

1. Die Seide lässt sich mit Zinn- und Titantetrachlorid in Benzol oder Toluollösung beschweren, nicht aber mit Siliciumtetrachlorid.
2. Durch höhere Temperatur und längere Versuchszeiten wird die Beschwerung erhöht.
3. Seide löst sich in salzsaurer Stannichloridlösung unter Bildung einer blauen Flüssigkeit auf.
4. Seide löst sich in salzsaurer Titantetrachloridlösung unter Bildung einer roten Flüssigkeit auf.
5. Seide lässt sich in alkoholischer Zinn- resp. Titantetrachloridlösung nicht chargieren, da diese Chloride, unter Abspaltung von Salzsäure, mit Alkohol reagieren.
6. Seide löst sich in essigsaurer Stannichloridlösung, unter Bildung einer braunen Flüssigkeit, auf.
7. Zinntetrachlorid bildet mit Glykokolläthylesterchlorhydrat ein Chlorostannat von der Formel

$$SnCl_4(CH_2NH_2COOC_2H_5 \cdot HCl)_2$$

8. Zinntetrachlorid bildet mit Glykokolläthylester eine Additionsverbindung von der Formel

$$SnCl_4(CH_2NH_2COOC_2H_5)_2$$

9. Zinntetrachlorid bildet mit Alaninäthylester eine Additionsverbindung von der Formel

$$SnCl_4(CH_3CH \cdot NH_2COOC_2H_5)_2$$

10. Zinntetrachlorid reagiert mit Eisessig (resp. einem Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid) unter Bildung einer Verbindung

$$SnCl_2(CH_3COO)_2$$

11. Titantetrachlorid bildet mit Glykokolläthylesterchlorhydrat das Chlorotitanat

$$TiCl_4(CH_2NH_2COOC_2H_5 \cdot HCl)_2$$

12. Titantetrachlorid bildet mit Glykokolläthylester folgende Additionsverbindung

$$TiCl_4(CH_2NH_2COOC_2H_5)_2$$

13. Titantetrachlorid bildet mit Alaninäthylester eine Additionsverbindung von der Formel

$$TiCl_4(CH_3CHNH_2COOC_2H_5)_2$$

14. Titantetrachlorid reagiert mit Eisessig (resp. einem Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid) unter Bildung einer Verbindung

$$TiCl_2(CH_3COO)_2.$$

VITA.

Ich wurde am 17. September 1896 als Sohn des Herrn Fritz Reichart, Kaufmann und dessen Frau Anna geb. Wellauer, in Zürich geboren. Meine erste Schulausbildung erhielt ich in Oerlikon, dann kam ich an die Kantonsschule in Zürich. Im Herbst 1918 bestand ich, nach zweijährigem Militärdienst, die kantonale Maturität in Zürich und entschloss mich, in Basel das Chemiestudium aufzunehmen. Im Sommer 1920 bestand ich das 1.Vorexamen und war während des Sommersemesters Vorlesungsassistent bei Herrn Prof. Fichter. Im Sommer 1921 folgte das 2.Vorexamen. Seither arbeitete ich bei Herrn Prof. Fichter an vorliegender Arbeit, die ich im W. S. 1923/24 abschloss. Mein Studium wurde durch häufigen Militärdienst unterbrochen.

Ich besuchte die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren: Fichter, Rupe, Bernoulli, Hagenbach, Ruggli, Schmidt, Faust und Kreis. Allen diesen Herren spreche ich an dieser Stelle meinen besten Dank aus.